

2

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57—22171

⑤ Int. Cl.³
C 04 B 35/56
35/64

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7412—4G
7412—4G

④ 公開 昭和57年(1982)2月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ 高密度炭化珪素質焼結体の製造法

横浜市旭区白根町1312—101

⑥ 特 願 昭55—96828

⑦ 発 明 者 篠原伸広

⑧ 出 願 昭55(1980)7月17日

横浜市旭区鶴ヶ峰2—59—1

⑨ 発 明 者 鈴木恵一郎

⑩ 出 願 人 旭硝子株式会社

横浜市港北区太尾町405

東京都千代田区丸の内2丁目1

⑪ 発 明 者 小野拓郎

番2号

⑫ 代 理 人 弁理士 元橋賢治 外1名

明 細 書

1 発明の名称 高密度炭化珪素質焼結体の製造法

2 特許請求の範囲

- (1) アルミニウム及び／又はアルミニウムを含む化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムを成分として含む雰囲気のもとで焼成することを特徴とする高密度炭化珪素質焼結体の製造法。
- (2) 雰囲気が不活性ガスを含む特許請求の範囲第1項の製造法。
- (3) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウムを含む化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第1項又は第2項の製造法。
- (4) アルミニウムを含む化合物粉末がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素 (Al₆Si₆O₂₀)、硼化アル

ミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第3項の製造法。

- (5) アルミニウム粉末、アルミニウムを含む化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体が2～40重量%のアルミニウム (アルミニウムに換算して) を含む特許請求の範囲第3項の製造法。
- (6) 炭化珪素質成形体に含まれるに含まれるアルミニウムを含む化合物がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素 (Al₆Si₆O₂₀)、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第1～5項いずれかの製造法。
- (7) アルミニウム及び／又はアルミニウムを含む化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムと珪素及び／又は炭素を成分として含む雰囲気のもとで焼成することを特徴とする高

密度炭化珪素焼結体の製造法。

- (8) 雰囲気が不活性ガスを含む特許請求の範囲第7項の製造法。
- (9) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウムを含む化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末と珪素粉末、珪素を含む化合物粉末、炭素粉末、炭素を含む化合物粉末から選ばれる1つ又は2つ以上の粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体から形成されるものである特許請求の範囲第7項又は第8項の製造法。
- (10) アルミニウムを含む化合物粉末がアルミナ、酸化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al₄SiC₄)、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項の製造法。
- (11) 珪素を含む化合物粉末が炭化珪素、シリカ、一炭化珪素から選ばれる1つ又は2つ以上で

関するものである。

炭化珪素は従来より硬度が高く、耐摩耗性にすぐれ、熱膨張率が小さく、また分解温度が高く、耐酸化性が大きく、化学的に安定でかつ一般にかなりの電気伝導性を有する有用なセラミックス材料として知られている。この炭化珪素の高密度焼結体は上記の性質に加え、強度が高値まで大きく、耐熱衝撃性にすぐれ、高温構造材料として有望とされ、ガスタービン用をはじめとして種々の用途にその応用が試みられている。

炭化珪素焼結体はホットプレス焼結、常圧焼結、反応焼結、再結晶、化学的蒸着などの方法によつて作製される。これらの方法のなかで工業的に最も有利な方法は常圧焼結法と考えられる。常圧焼結法によればセラミックス材料の成形に一般に用いられるプレス法、泥漿焼込法、押出成形法、射出成形法などの方法により成形することができ複雑形状品、大寸法品、肉厚品を最も容易に、生産性良く製造することができ

ある特許請求の範囲第9項の製造法。

- (12) 炭素を含む化合物がフェノール樹脂、ポリメチルフエニレンなどの高分子芳香族化合物から選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第9項の製造法。
- (13) アルミニウム粉末、アルミニウムを含む化合物粉末の1つ又は2つ以上を含む粉末あるいはこれらの粉末を含む成形体もしくは該成形体を焼結して得られる焼結体が2〜40重量%のアルミニウム(アルミニウムに換算して)を含む特許請求の範囲第9項の製造法。
- (14) 炭化珪素質成形体に含まれるに含まれるアルミニウムを含む化合物がアルミナ、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素(Al₄SiC₄)、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムから選ばれる1つ又は2つ以上である特許請求の範囲第7〜13項いずれかの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高密度炭化珪素質焼結体の製造法に

る。しかもこの方法による製品には反応焼結、再結晶法による製品に比べ高性能が期待できる。

しかし、炭化珪素は共有結合性の強い化合物であるため常圧焼結法の場合、ホットプレス焼結法の場合も同様であるが単独では焼結が困難であり、高密度の焼結体を得るためには何らかの焼結助剤の添加が必要である。焼結助剤としてはホウ素あるいはホウ素化合物またアルミニウムあるいはアルミニウム化合物などが知られている。さらに、これらに炭素を添加することもある。

しかし、常圧焼結法の場合このような焼結助剤を加えても通常の方法により良好な^{高性能}高密度焼結体を得ることは難しい。特に焼結時に、焼結助剤を含む炭化珪素成形体が分解しやすく、このために成形体が充分に緻密化しないことが問題となる。この問題は、小さな試料成形体を作る場合もそうであるが、複雑形状品、大寸法品、肉厚品を均質な高密度品としてしかも生産性良く製造しようとする時、特に大きな問題となる。

本発明はアルミニウム及びあるいはアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を常圧焼結する際に成形体が分解し、緻密化が抑制されるのを防止し、高密度な焼結体を得るための方法を提供するものである。

本発明は焼結助剤としてアルミニウムあるいはアルミニウム化合物を使用する場合に關する。アルミニウムを含む化合物としてはアルミナ、酸化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムなどが使用できる。これらは酸素を含まないアルミニウム、酸化アルミニウム、炭化アルミニウム、アルミニウム炭化珪素、硼化アルミニウム、リン化アルミニウムと酸素を含むアルミナの2つに分類される。いずれも普通0.5～5重量部を添加し、酸素を含まない前者の系の場合には炭素を添加することもある。なお、後者のアルミナを使用する場合については未だ、常圧焼結法により高密度焼結体を得る方法は全く確立されていない。本発明はこの場合に

も高密度焼結体を得る方法を提供するものである。

アルミニウムまたはアルミニウムを含む化合物は焼結助剤として炭化珪素に加えられるが、通常の方法では焼結途中でこのアルミニウムまたはアルミニウムを含む化合物が、蒸発、分解し、成形体から除去され、このため緻密化が充分進まず、高密度焼結体を得られにくい。

この問題点を解決するために種々の試みを行ったところ、アルミニウムまたはアルミニウムを含む化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムを成分として含む雰囲気、すなわちアルミニウム、アルミニウムを含む化合物の1つ又は2つ以上を含む雰囲気のもとで焼成することにより、より高密度な焼結体を作ることができることがわかった。この方法によれば成形体から除去されるアルミニウム、またはアルミニウムを含む化合物の量は減少し、組成、組織の安定した高密度焼結体を得ることができる。

また、一方炭化珪素自体も炭化珪素成形体の

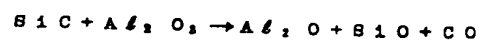
焼結温度では分解を開始する。すなわち炭化珪素は大気圧下では溶融せず、2000℃以上になると昇華し始め、さらに高温になると炭素と珪素リッチな蒸気に分解する。炭化珪素の高密度焼結体を得るのに必要な成形体の焼結温度は一般に1900～2300℃であり、この高温領域では炭化珪素は昇華、分解をはじめ、 B_1 、 B_1C などの気体を発生する、そこで炭化珪素成形体を B_1 、 B_1C などの気体を含む雰囲気中で焼成すれば成形体の炭化珪素の昇華、分解を抑えることができる。しかし実際には炭化珪素の分解は単純ではない、すなわち成形体中に含まれる焼結助剤としてのアルミニウムまたはアルミニウム化合物、あるいは炭化珪素粒表面のシリカ層あるいは他の不純物あるいは雰囲気中に含まれる酸素ガスなどとの相互反応が起こる。

そこで焼成中における成形体の分解を防止し、より高密度の焼結体を作るためには成形体の分解により発生する気体の平衡蒸気圧以上に雰囲気

気中のそれらの気体の分圧を保持することが好ましい。

アルミニウム又はアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体を焼結するとき、実際にどのような反応が起こり、どのような気体が発生するかを調べることは難しいが、種々試験をした結果アルミニウムまたはアルミニウム化合物を含む炭化珪素質成形体をアルミニウムと珪素および/又は炭素を含む雰囲気のもとで焼成することが高密度でかつ均一な組成、組織を有する焼結体を作る上でより好ましいことがわかった。

アルミニウム化合物としてアルミナを使用する場合について説明する。焼結時の成形体の分解は次のような反応が主として起こると考えられる。



そこでこの場合には焼結時の雰囲気中の Al_2O 、 B_1O 、 CO の気体の分圧を、成形体の分解により発生するこれらの気体の平衡蒸気圧以上にすれば成形体の分解が抑制され、より高密度の焼

結体が作られる。

次に実施の方法について説明する。

アルミニウムを成分として含む雰囲気、あるいは、アルミニウムと珪素及び／又は炭素を成分として含む雰囲気は焼成炉中にこれら気体を導入あるいは封入して送られる。アルミニウムを含むガスは Al , $AlCl_3$, Al_2O , AlO などとして、珪素を含むガスは Si , $SiCl_4$, SiH_4 , SiO などとして、炭素を含むガスは炭化水素 CO などとして導入することができる。通常雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスにこれらの気体を混合して使用される。また別の方法として、これら気体を焼結温度において発生するような粉末あるいは成形体あるいは焼結体を炭化珪素質成形体の周囲に配しておくことも有効な方法である。

即ち、

- (1) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウムを含む化合物粉末の1つ以上、あるいはこれら粉末か

り該粉末中に埋設する場合と同等の高密度焼結体を得ることができる。粉末塗布の方法においては粉末はアルコール、アセトンなどの有機溶媒あるいは水と混合され泥漿とされサヤ材に塗布されてもよい。

またこの時ポリビニルアルコールなどの結合剤を泥漿に混合することもできる。

粉末埋設、塗布の方法においては粉末として上記したような種々のものを使用できるが好ましいのはアルミニウムまたはアルミニウム化合物粉に炭化珪素粉及び／又は炭素粉を混合した粉末である。この場合、アルミニウムまたはアルミニウム化合物粉としては焼結助剤として用いたものと同じものを使用することが好ましいが、必ずしも同じものに限られる必要はない。例えば、アルミナを焼結助剤として使用する場合、アルミナを使用する他に、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、炭化アルミニウムなどを使用してもよい。また粉末塗布の場合には炭素粉の代わりにフェノール樹脂、ポリメチル

らなる成形体から形成されるもの

- (2) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム粉末、アルミニウムを含む化合物粉末の1つ以上及び珪素粉末、珪素を含む化合物、炭素粉末、炭素を含む化合物粉末の1つ以上、あるいはこれら粉末からなる未焼成の成形体から形成されるもの

- (3) 雰囲気が炭化珪素質成形体の周囲に配されたアルミニウム及びまたはアルミニウムを含む化合物を含む炭化珪素質成形体を焼結して得られた焼結体から形成されるものがよい。

これらの粉末を炭化珪素質成形体の周囲に配する方法としては、該粉末中に成形体を埋設する方法と該粉末を内面に塗布した炭素製または炭化珪素製サヤ材中に成形体を載置する方法が考えられる。該粉末中に埋設する方法は成形体の分解をよく抑制し好ましい。しかし大寸法、複雑形状の成形体には不適である。これに対し、該粉末をサヤ材に塗布する方法は種々の形状の製造に適し、また焼結体の表面状態が良好とな

フェニレンなどの残炭量の多い高分子芳香族化合物を使用することも便利である。

アルミニウムまたはアルミニウム化合物粉に炭化珪素粉及び／又は炭素粉を配合するとき好ましいアルミニウムまたはアルミニウム化合物の配合量はアルミニウムに換算して2~40重量%である。2%以下では成形体の分解抑制効果が小さく、充分高密度な焼結体を得られない。また40%以上では配合粉末の分解速度が大きくなり、高密度になつた場合でも重量減少が大きくなり好ましくない、またアルミニウム、アルミナなどを使用して埋設した場合には成形体へのこれらの液相としての含浸が起こり好ましくない。

また、粉末あるいは未焼成の成形体を使用する代わりに焼結体⁴⁴⁷をすることも好ましい。

焼結体としてはアルミニウムまたは及びアルミニウム化合物を含む炭化珪素質焼結体を使用するのが便利である。この場合には焼成しようとする成形体と同質の焼結体にて成形体を囲み

使用することが好ましいが、異質のものでもよい。焼結体を用いる場合には、粉末あるいは未焼成の成形体を使用する場合に比べて重量に対する表面積が小さいためその分解速度が小さくなり長時間成形体の周囲の雰囲気を良好な状態に効果的に保つことができ、長時間の焼成が必要の場合に適する。

以上常圧焼成法による場合について述べてきたが、本発明はホットプレス法の場合にももちろん適用することができる。

実施例

炭化珪素粉末としては市販の純度99%、粒径1ミクロン以下のものを用いた。この炭化珪素粉末に焼結助剤を第1表に示す配合割合にて配合し、プラスチック製ボットに入れ、プラスチック製ボールによりアセトンの存在下で充分混合した。次いでこれを乾燥し、機械プレスにより300kg/cm²で成形し20×20×4mmの成形体を得た、次にこれを抵抗加熱炉により第1表に示す各種の雰囲気条

件により2000℃にて1時間焼成した。

以上の結果、比較例に示した通常の方法による場合に比べ、本発明の方法による場合には高密度の炭化珪素質焼結体を得られることがわかる。

表 1

No.	焼結助剤		雰囲気条件		焼結密度 ^{※2} (%)
	種類	配合量 (重量%)	方式	種類	
1	Al	2	なし	-	7.82
2	"	"	埋設	AlN O	9.64
3	"	"	織布	Al ₂ O ₃ SiO ₂	9.47
4	"	"	成形体	Al ₂ O ₃ SiO ₂	9.53
5	"	"	焼結体	Al SiO ₂	9.62
6	AlN O	4 2	なし	-	7.5
7	"	"	"	AlN O	9.71
8	"	"	"	"	9.02
9	Al ₄ O ₃ C	4 2	なし	-	7.65
10	"	"	埋設	Al ₄ O ₃	9.51
11	Al ₂ O ₃	4	なし	-	7.33
12	"	"	埋設	Al ₂ O ₃	- 9.3
13	"	"	"	Al ₂ O ₃ O	9.82
14	"	"	"	"	9.19
15	"	"	織布	Al ₂ O ₃	9.51
16	"	"	"	Al ₂ O ₃ SiO ₂	9.76
17	"	"	"	"	8.99
18	"	"	"	Al ₂ O ₃ フェノール樹脂	9.58
19	"	"	"	Al ₂ O ₃ フェノール樹脂	9.70
20	"	"	"	Al ₂ O ₃ SiO ₂	9.43

- ・ 1 比較例
- 2 焼結密度は理論密度に対する相対密度
- 3 $A \neq 0$ が成形体に含浸され不良
- 4 カーボン換算量

第1表において

雰囲気条件

- なし：成形体を容器なしで炉中に設置
- 埋設：成形体を、方式の右欄の種類、配合量よりなる混合粉末中に埋設
- 塗布：炭素容器内面に上記の混合粉末にエチルアルコールを加えた泥漿を塗布し、乾燥後この中に成形体を載置、塗布厚みは約0.5mm

成形体：上記の混合粉末よりなる未焼成成形体容器中に成形体を載置

焼結体：上記の混合粉末よりなる焼結体容器中に成形体を載置

代理人 元 橋 賢 治 外

